

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-101316

(43)Date of publication of application : 21.04.1998

(51)Int.Cl.

C01B 31/04

C04B 35/52

E04B 1/94

(21)Application number : 08-258912

(71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 30.09.1996

(72)Inventor : YAHARA KAZUYUKI

TONO MASAKI

YAMAGUCHI BUNJI

(54) FLEXIBLE GRAPHITE COMPOSITE FLAME RETARDANT COMPOSITION AND FLAME RETARDANT SHEET

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a flexible graphite composite flame-retardant compsn. having flame retardant property and strength which hardly ignites even at high temp. and can maintain its shape by preparing a graphite composite material comprising two kinds of graphite particles and compounding a phosphorus compd. into the composite material.

SOLUTION: A graphite is treated with an intercalating agent which is a mixture of inorg. acid and strong oxidizing agent to obtain intercalation graphite particles. The impregnated graphite particles are expanded into 10 times of the volume by heating. The expanded flexible graphite particles are mixed with unexpanded impregnated graphite particles to obtain graphite mixture containing 10 to 80wt.% unexpanded particles. Then a phosphate compd. is compounded by 10 to 100 pts.wt. to 100 pts.wt. of the graphite mixture to obtain a flexible graphite composite flame-retardant compsn. The obtd. flexible graphite composite flame-retardant compsn. is formed into a sheet to obtain a flame-retardant sheet.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

17.04.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-101316

(43)公開日 平成10年(1998)4月21日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I
C 0 1 B 31/04	1 0 1	C 0 1 B 31/04 1 0 1 A
C 0 4 B 35/52		E 0 4 B 1/94 S
E 0 4 B 1/94		C 0 4 B 35/54 B

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 4 頁)

(21)出願番号	特願平8-258912	(71)出願人 000002174 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
(22)出願日	平成8年(1996)9月30日	(72)発明者 矢原 和幸 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学 工業株式会社内
		(72)発明者 戸野 正樹 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学 工業株式会社内
		(72)発明者 山口 文治 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学 工業株式会社内

(54)【発明の名称】 可撓性グラファイト複合難燃組成物及び難燃シート

(57)【要約】

【課題】 高熱を受けても発火し難い難燃性と、形状を維持できる強度を有する可撓性グラファイト複合難燃組成物及びこの組成物がシート状に成形された難燃シートを提供する。

【解決手段】 本発明の可撓性グラファイト複合難燃組成物は、膨張した可撓性グラファイト粒子と未膨張の挿入グラファイト粒子からなるグラファイト複合物にリン化合物が配合されてなる。

Best Available Copy

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 膨張した可撓性グラファイト粒子と未膨張の挿入グラファイト粒子とからなるグラファイト複合物にリン化合物が配合されてなることを特徴とする可撓性グラファイト複合難燃組成物。

【請求項2】 グラファイト複合物中における未膨張の挿入グラファイト粒子の含有量が10～80重量%である請求項1記載の可撓性グラファイト複合難燃組成物。

【請求項3】 リン化合物がポリリン酸アンモニウムである請求項1又は2に記載の可撓性グラファイト複合難燃組成物。

【請求項4】 請求項1乃至3のいずれかに記載の可撓性グラファイト複合難燃組成物がシート状に成形されてなる難燃シート。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、可撓性グラファイト複合難燃組成物及び難燃シートに関する。

【従来の技術】近年、建築材料として合成樹脂材料が広く用いられている。一方、合成樹脂材料は発火すると有害な煙を発生する種類が多い。この合成樹脂材料から発生する有毒な煙に対する火災時の対策が要望されている。その一つの手段として、高熱を受けても発火し難く、且つ、形状が維持できる断熱材を使用することが試みられている。

【0002】このような難燃性の材料として、例えば、特開平6-24723号公報には、膨張したグラファイト粒子及び未膨張の挿入グラファイト粒子とからなる可撓性グラファイト複合物が記載されている。可撓性グラファイト複合物は難燃性で発火温度が高いので着火しにくく、加熱時に膨張することにより断熱効果を期待できる。

【0003】火災時の断熱効果は火災による熱で挿入グラファイト粒子が膨張することにより得られる。従って、複合物中で膨張していない挿入グラファイト粒子の比率が大きいくほど加熱時の膨張率が大きくなり断熱効果も向上する。しかし、充分な断熱効果を与えるために、膨張していない挿入グラファイト粒子の比率を高くすると複合物の強度が低下して形状を維持できなくなるという問題がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記従来の問題点を解消し、高熱を受けても発火し難い難燃性と、形状を維持できる強度を有する可撓性グラファイト複合難燃組成物及びこの組成物がシート状に成形された難燃シートを提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】発明者らは、膨張した可撓性グラファイト粒子と未膨張の挿入グラファイト粒子とからなるグラファイト複合物にリン化合物を添加する

ことにより挿入グラファイト粒子の比率を高くしても形状を維持できる強度が得られることを見出して発明に至った。

【0006】請求項1記載の可撓性グラファイト複合難燃組成物は、膨張した可撓性グラファイト粒子と未膨張の挿入グラファイト粒子とからなるグラファイト複合物にリン化合物が配合されてなることを特徴とするものである。

【0007】本発明でいう挿入グラファイト粒子とは、加熱することにより10倍以上に膨張可能な熱膨張性の黒鉛である。熱膨張性の黒鉛は天然の鱗片状黒鉛、熱分解黒鉛、キッシュグラファイトなど既知のものの粉末を、例えば、濃硫酸、硝酸、セレン酸などの無機酸と、濃硝酸、過塩素酸、過マンガン酸塩、重クロム酸塩、過酸化水素などの強酸化剤との混合物である挿入剤で処理することにより得られるものである。

【0008】膨張した可撓性グラファイト粒子とは、上記挿入グラファイト粒子を加熱することにより、グラファイト粒子に挿入された硫酸などがガス化し、そのガス圧により膨張したものである。

【0009】上記挿入剤で処理された未膨張の挿入グラファイト粒子と、膨張したグラファイト粒子との混合物をグラファイト複合物という。

【0010】未膨張の挿入グラファイト粒子と膨張したグラファイト粒子との比率は、成形後のシートの強度及び難燃性を維持する必要から、グラファイト複合物中で未膨張の挿入グラファイト粒子が10～80重量%で含有されることが好ましい。未膨張の挿入グラファイト粒子の量が10重量%未満であると断熱効果が得難く、80重量%を超えると成形体の強度を維持し難くなる。更に、加熱時に膨張する成分が多いほうが断熱効果が大きいので、より好ましくは40～70重量%である。

【0011】請求項2記載の可撓性グラファイト複合難燃組成物は、上記請求項1記載の可撓性グラファイト複合難燃組成物において、グラファイト複合物中における未膨張の挿入グラファイト粒子の含有量が10～80重量%としたものである。

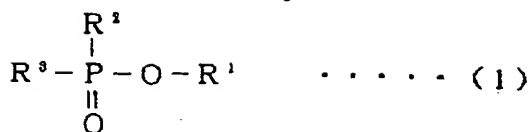
【0012】本発明で使用するリン化合物としては、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシリネリルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシリネリルジフェニルホスフェート等の各種リン酸エステル、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸マグネシウム等のリン酸金属塩などが挙げられるが、耐火性の点から赤リン、ポリリン酸アンモニウム類、及び下記構造式(1)で示されるリン化合物を用いるのが好ましい。

【0013】

【化1】

(3)

特開平10-101316



(式中、 $R^1$  は水素もしくは炭素原子1～16個を有する直鎖状、分岐状アルキル基、又は炭素数6～16のアリール基である。 $R^2$  は水酸基、又は水素もしくは炭素原子1～16個を有する直鎖状、分岐状アルキル基、アルコキシ基、又は炭素数6～16のアリール基、アリロキシ基である。 $R^3$  は水素又は炭素原子1～16個を有する直鎖状、分岐状アルキル基、又は炭素数6～16のアリール基である。)

【0014】前記赤リンは市販のものでもよいが、耐湿性、安全性(混練時における自然発火の危険性)の点から、赤リンの表面が樹脂でコーティングされたものを用いるのが好ましい。

【0015】ポリリン酸アンモニウム類としては、ポリリン酸アンモニウム、メラミン変性ポリリン酸アンモニウム等が挙げられるが、本発明では取扱いなどの点からポリリン酸アンモニウムを用いるのが好ましい。

【0016】請求項3記載のグラファイト複合難燃組成物は、請求項1乃至3のいずれかに記載の可撓性グラファイト複合難燃組成物において、リン化合物がポリリン酸アンモニウムであるものである。

【0017】又、上記構造式(1)で表される具体的な化合物としては、メチルホスホン酸、メチルホスホン酸、ジメチル、メチルホスホン酸ジエチル、エチルホスホン酸、プロピルホスホン酸、ブチルホスホン酸、2-メチルプロピルホスホン酸、1-ブチルホスホン酸、2, 3-ジメチル-1-ブチルホスホン酸、オクチルホスホン酸、フェニルホスホン酸、ジオクチルフェニルホスホン酸、ジメチルホスフィン酸、メチルプロピルホスフィン酸、ジエチルホスフィン酸、ジオクチルホスフィン酸、フェニルホスフィン酸、ジエチルフェニルホスフィン酸、ジフェニルホスフィン酸、ビス(4-メトキシフェニル)ホスフィン酸等が例示される。上記リン化合物は単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

【0018】本発明でリン化合物を添加するのは、成形時にリン化合物がバインダーとなって可撓性グラファイト複合体の成形性が向上するためである。又、リン化合物は燃焼時に粘稠なポリリン酸を生成するので、挿入グラファイト粒子の膨張による難燃性グラファイト複合体の強度低下を防ぎ、形状維持を可能とする効果もある。

【0019】可撓性グラファイト複合体とリン化合物との比率は、可撓性グラファイト複合体100重量部に対してリン化合物が10～100重量部であることが好ましい。リン化合物の比率が10重量部未満であると挿入

グラファイト粒子の配合比率が高くなるとともに成形が困難となり、燃焼時に挿入グラファイト粒子の膨張によって形状が維持できなくなる。又、リン化合物が100重量部を超えても成形が困難となり、シート状に成形することができず、難燃組成物中の膨張成分が少なくなるため断熱効果も低下する。

【0020】請求項4記載の難燃シートは、請求項1乃至3のいずれかに記載の可撓性グラファイト複合難燃組成物がシート状に成形されてなるものである。

【0021】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施例を説明する。

(実施例1～3)市販の挿入グラファイト粒子(熱膨張性黒鉛、日本化成社製、商品名「CA-60S」)を500℃で20分間加熱して膨張した可撓性グラファイト粒子を得た。挿入グラファイト粒子、膨張したグラファイト粒子、及びポリリン酸アンモニウム(住友化学社製、商品名「スミセーフP」)を表1に示す配合で混合し、熱プレスによりシート状に成形した。熱プレスは温度120℃、圧力100kg/cm<sup>2</sup>で行った。

【0022】(比較例1)膨張した挿入グラファイト粒子を100重量部とし、未膨張の挿入グラファイト粒子を用いなかった以外は実施例1と同様にしてシート状に成形した。

【0023】(比較例2)膨張した挿入グラファイト粒子を用いず、未膨張の挿入グラファイト粒子を100重量部とした以外は実施例1と同様にしてシート状に成形した。

【0024】(比較例3)ポリリン酸アンモニウムを用いなかった以外は実施例1と同様にしてシート状に成形した。

【0025】性能評価

実施例及び比較例で得たシートにつき、耐火性の評価及び形状維持性を以下の方法で評価した。

(1)耐火性

長さ100mm、幅100mm、厚さ2mmの試験片を、主成分がセメントである壁材の表面に貼付し、該壁材の裏面にコーンカロリメーター(アトラス社製、商品名「CONE 2A」)を用いて照射線量35kw/m<sup>2</sup>で照射し、上記の熱量を30分間与えた後、試験片の貼付面の温度を測定した。

(2)形状維持性

耐火性評価後の試験片が形状を維持しているものを○、維持できなかったものを×で表した。以上の結果を表1に示した。

【0026】

【表1】

	実施例			比較例		
	1	2	3	1	2	3
膨張した挿入 グラファイト粒子	30	60	60	100	—	30
未膨張の挿入 グラファイト粒子	70	40	40	—	100	70
ポリリン酸アモルファム	40	20	100	40	40	—
シート成形性	○	○	○	○	×	○
シート表面温度	230℃	240℃	255℃	320℃	※	280℃
形状維持性	○	○	○	○	※	×

配合量は重量部

※：シート成形不能のため評価できず。

【0027】表1から明らかなように、実施例1～3のものはすべてシート成形性がよく、断熱性及び加熱後の形状維持性にすぐれている。しかし、比較例1～4のものは断熱性、成形性、形状維持性のいずれかが劣り、実用できないものであった。

【0028】

【発明の効果】本発明は以上の構成であり、膨張した可

撓性グラファイト粒子と未膨張の挿入グラファイト粒子とからなるグラファイト複合物にリン化合物を添加することにより挿入グラファイト粒子の比率を高くしても形状を維持できる強度が得られ、高熱を受けても発火し難い難燃性と、形状を維持できる強度を有する可撓性グラファイト複合難燃組成物、及びこの組成物がシート状に成形された難燃シートが提供される。